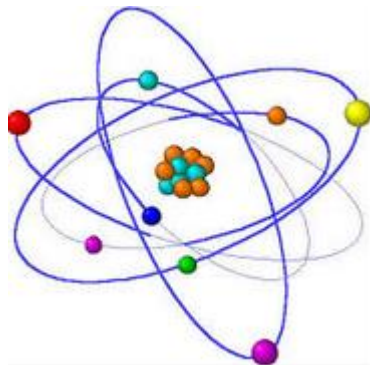
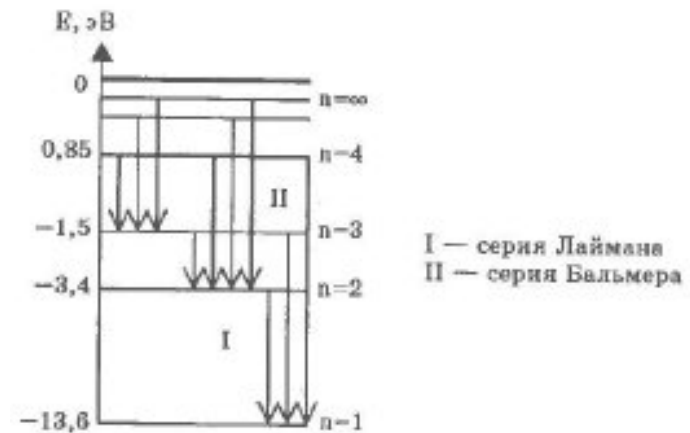
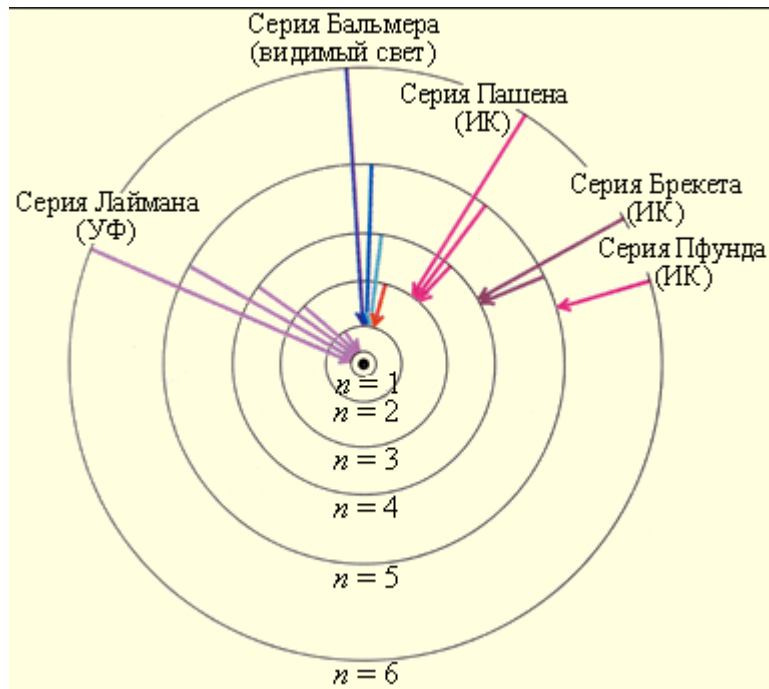


РАЗДЕЛ №4

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ



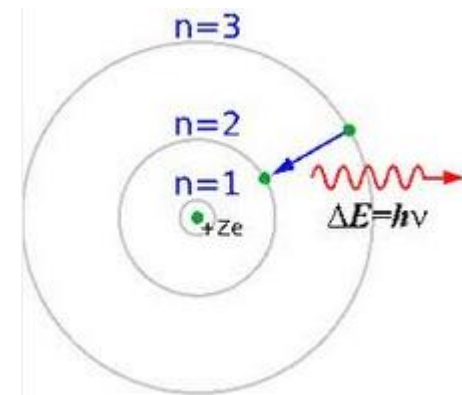
Теоретические основы



Частота электромагнитной волны перехода

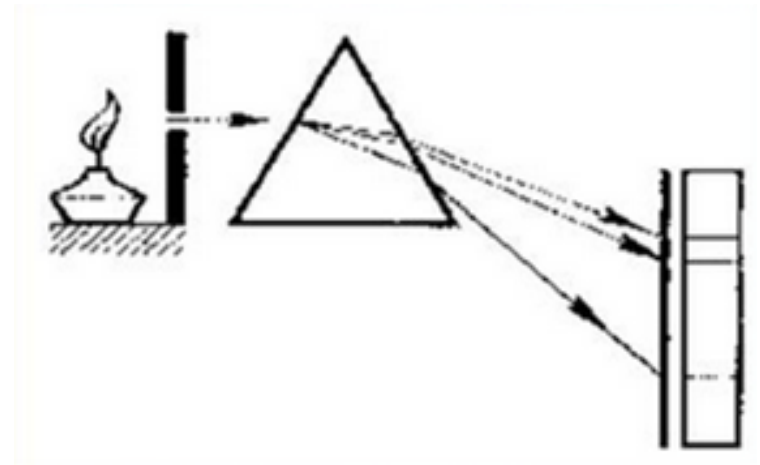
$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}$$

где h — постоянная Планка

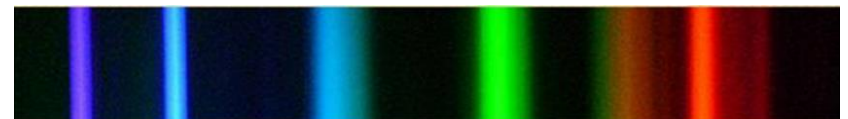


Теоретические основы

- Спектры испускания
- Спектры поглощения
- Спектры пропускания
- Спектры отражения
определяют видимые свойства
объекта (яркость, цветовой тон)



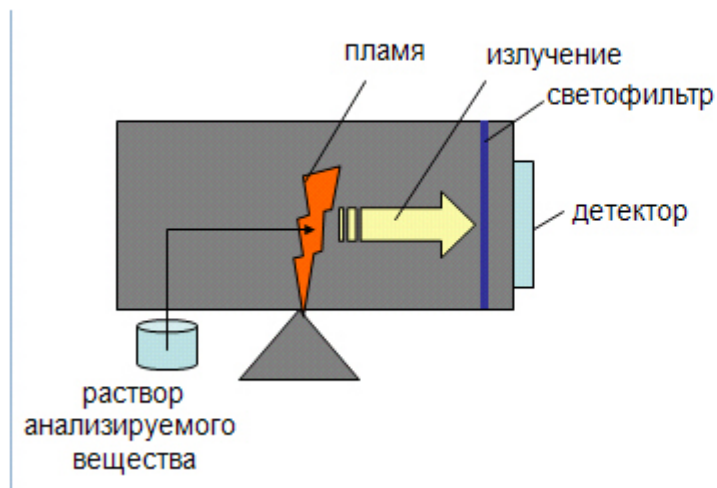
- Сплошной спектр
- Линейчатый спектр
- Полосовой/полосатый спектр



Виды спектрального анализа

- Эмиссионный

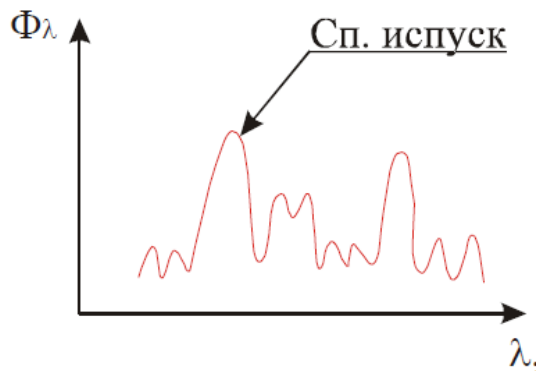
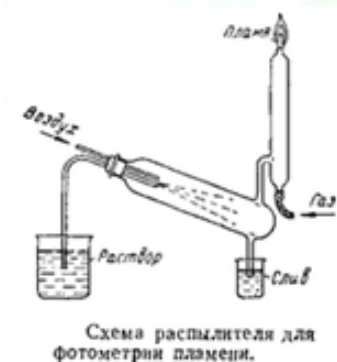
Эмиссионный спектральный анализ дает возможность определять элементный состав вещества.



Для этого вещество переводят в атомарное состояние, используя пламя (пламенно-эмиссионный метод), электрическую дугу или искру (эмиссионно-спектральный метод). Обычно раствор пробы впрыскивается в пламя.

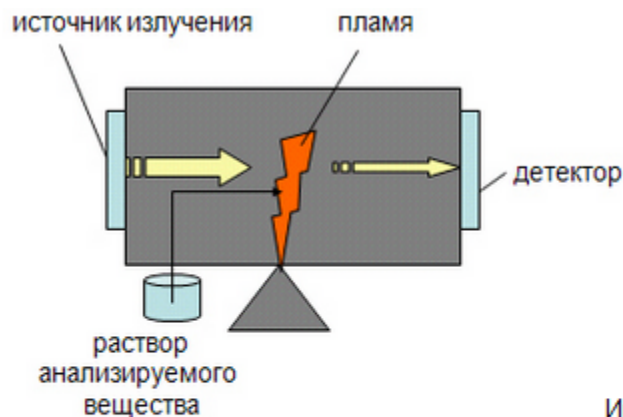
Нагретое вещество испускает электромагнитное излучение (спектр испускания), которое регистрируется детектором. Для выделения излучения определенной длины, характерной для определяемого химического элемента, используют светофильтр.

Если спектр регистрируется визуально, прибор называется спектроскоп, если на фотопластинке, - спектрограф, если с помощью фотозлемента - спектрометр.



Виды спектрального анализа

- Абсорбционный



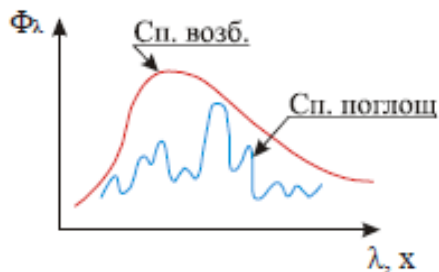
Переход в атомное состояние происходит при распылении раствора пробы в высокотемпературное пламя, которое получают при горении ацетилена в воздухе или кислороде. Температура пламени в воздухе - 1900°C, в кислороде - 3100°C.

Через пламя пропускают излучение определенной для каждого химического элемента длины волны. Для этого используют специальные лампы, испускающие очень узкий пучок света известной интенсивности. Часть излучения поглощается химическим элементом, находящимся в пламени; интенсивность прошедшего света измеряется с помощью фотоэлементов.

Интенсивность поглощенного света, согласно закону Ламберта-Бера, пропорциональна концентрации химического элемента:

$$D = \lg(I_0/I) = \epsilon C d$$

где D - измеряемый сигнал (оптическая плотность), ϵ - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы вещества, d - толщина поглощающего слоя, c - концентрация вводимого в пламя раствора анализируемого вещества.



Виды спектрального анализа

- Люминесцентный

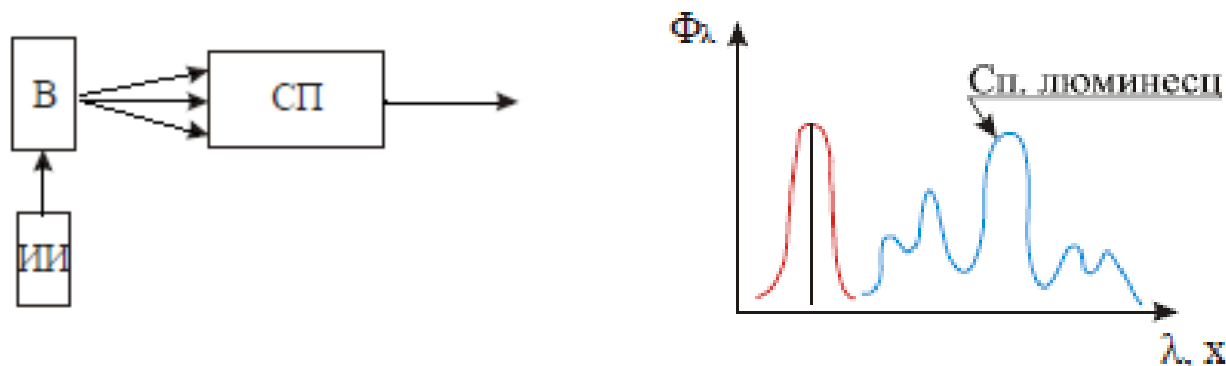
Люминесценция – это свечение не нагретого вещества, возникающее в результате поглощения им энергии извне.

Фотолюминесценция - это свечение, обусловленное поглощением светового излучения.

Длина волны излучаемого веществом света индивидуальна для каждого вещества, а интенсивность свечения пропорциональна концентрации вещества. Это используется для качественного и количественного анализа.

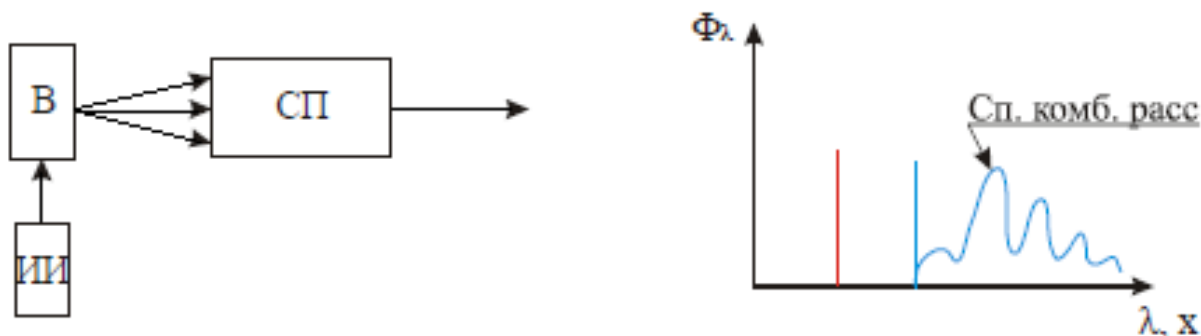
Метод используется для анализа малых концентраций ($10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л, 10-5%). Точность метода 5-7%.

Люминесцентный метод широко используется в аналитической практике для анализа органических и биологических объектов.



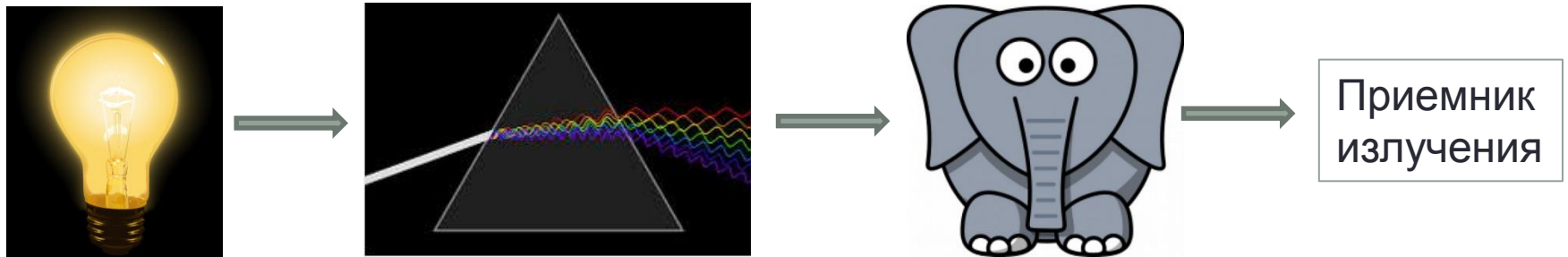
Виды спектрального анализа

- Комбинационный



В комбинационном анализе используется явление комбинационного рассеяния света. Это явление состоит в рассеянии падающего на вещество излучения с изменением длины волны этого излучения. Такое изменение объясняется тем, что при рассеянии света происходит возбуждение колебаний молекул и, таким образом, часть энергии света расходуется на возбуждение. В результате длина волны падающего на вещество излучения с узким спектром смещается в красную сторону на величину характерную для рассеивающей свет молекулы. По величине изменения длины волны можно судить о частотах собственных колебаний молекул.

Структурная схема спектрального прибора



Спектральный прибор

1. По способу регистрации спектра
 - Визуальные (спектроскопы)
 - Фотографические (спектрографы)
 - Фотоэлектрические (спектрофотометры, спектрометры)
2. По способу спектрального разложения излучения
 - Призменные
 - Дифракционные
 - Интерференционные
3. По рабочей области спектра
 - Вакуумные
 - Ультрафиолетовые
 - Видимые
 - Инфракрасные
4. По точности измерения
 - Качественный
 - Количественный



Так выглядит проба на окрашивание пламени.
Три металла (слева направо) — натрий, стронций и бор
(содержащийся в борной кислоте) — при горении
окрашивают пламя каждый в свой цвет.

При совершении электроном квантового скачка с одной разрешенной орбитали на другую атом испускает свет. А поскольку энергетические уровни атомов элементов различны, свет, испускаемый атомом одного элемента, будет отличаться от света, испускаемого атомом другого. Это положение лежит в основе науки, которую мы называем спектроскопией.

На этом же положении (что атомы разных элементов испускают свет разной длины волны) основана проба на окрашивание пламени в химии. **При нагревании в пламени газовой горелки раствора, содержащего ионы одного из щелочных металлов**, пламя окрасится в определенный цвет в зависимости от того, какой металл присутствует в растворе.

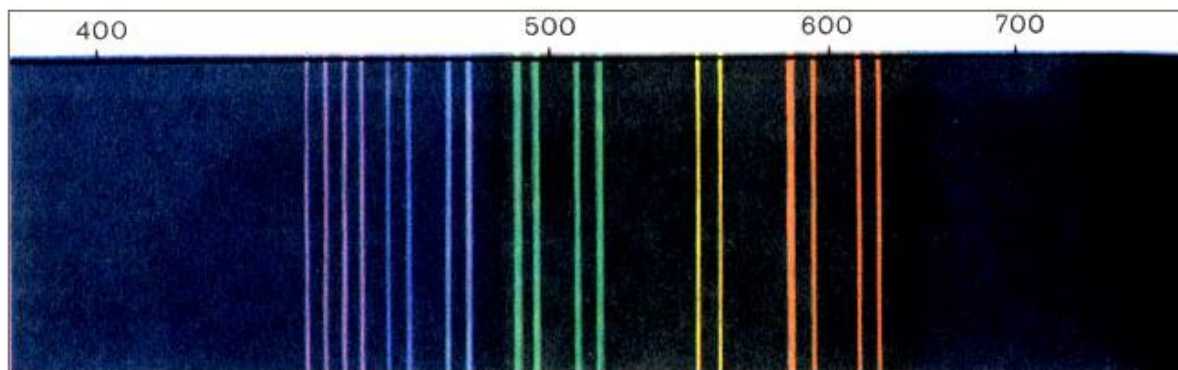
К примеру, ярко-желтый цвет пламени выдает присутствие натрия, фиолетовый — калия, а карминно-красный — лития. Происходит это окрашивание пламени так: столкновение с горячими газами пламени переводит электроны в возбужденное состояние, из которого они возвращаются в исходное, одновременно испуская свет характерной длины волны.

Это свойство атомов объясняет, почему лес, прибитый к океанскому берегу, так высоко ценится для топки каминов. Долгое время находясь в море, бревна адсорбируют большое количество разных веществ, и при горении бревен эти вещества окрашивают пламя во множество разных цветов.

Таблица 11-5. Спектральные аналитические линии щелочных и щелочноземельных элементов

Элементы и соединения	Переход	Спектральные линии (длина волны, нм)	Цвет пламени
Литий	$n^2S_{1/2} - n^2P_{3/2}^0$	670,8	Малиновый
Натрий	$n^2S_{1/2} - n^2P_{1/2, 3/2}^0$	589,6 и 589,0	Желтый
Калий	$n^2S_{1/2} - n^2P_{1/2, 3/2}^0$	769,9 и 766,5	Фиолетовый
Барий	$n^1S_0 - n^1P^0$	535,5	Зеленый
Стронций	$n^1S_0 - n^1P^0$	460,7	Карминово-красный
SrO, SrOH		610 и 670	
Кальций	$n^1S_0 - n^1P^0$	422,7	Кирпично-красный
CaO, CaOH		554 и 622	

И те и другие уровни могут обладать только строго определенными энергиями, зависящими от заряда атомного ядра. Значит, разность этих энергий, равная энергии поглощаемого (или излучаемого) кванта, тоже зависит от заряда ядра, и излучение каждого химического элемента в рентгеновской области спектра представляет собой характерный для данного элемента набор волн со строго определенными частотами колебаний.

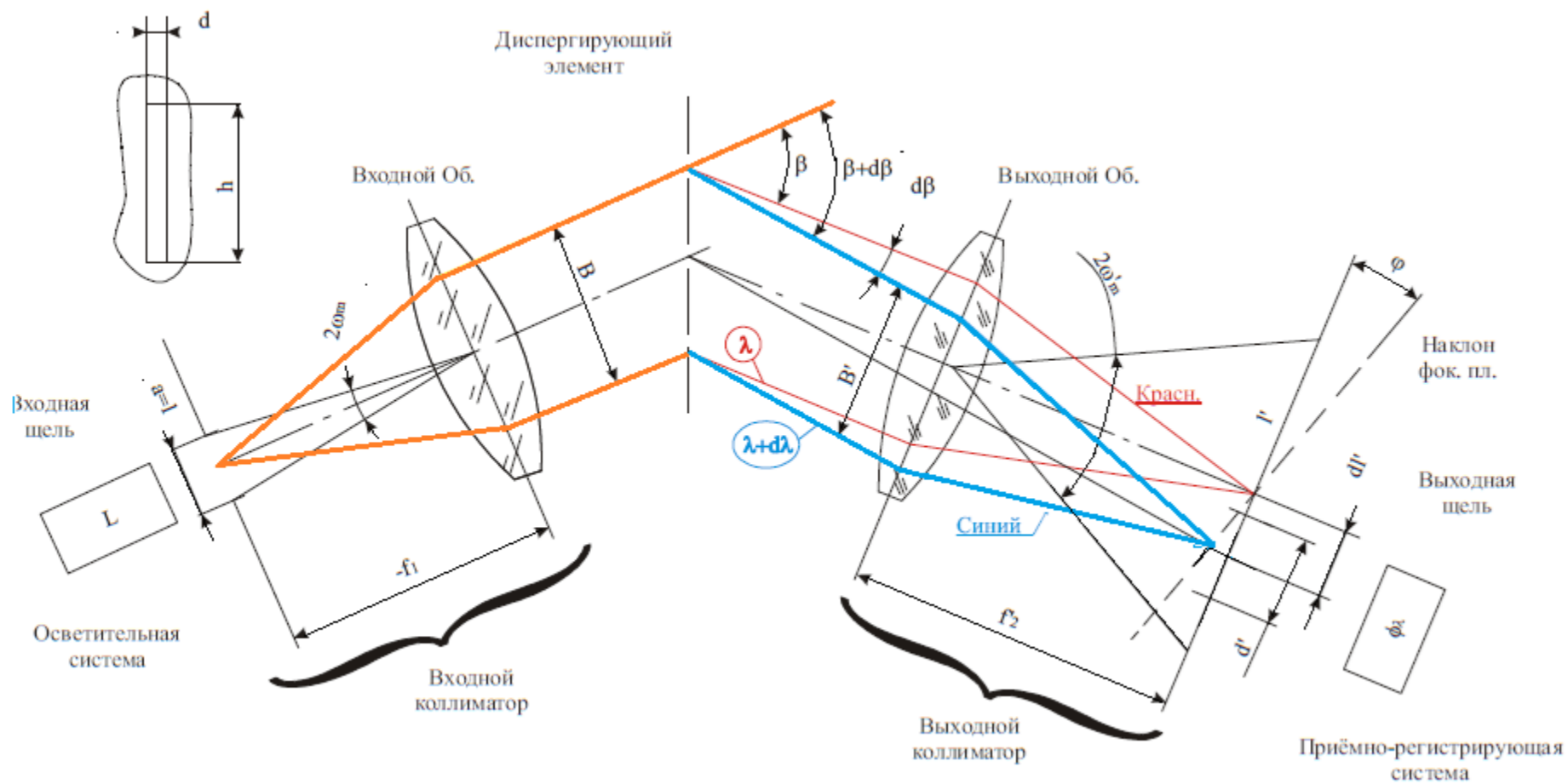


Спектр света, излучаемого атомами натрия

На использовании этого явления и основан рентгеноспектральный анализ - разновидность элементного анализа. Он широко применяется для анализа руд, минералов, а также сложных неорганических и элементоорганических соединений.

<http://chemlib.ru/books/item/f00/s00/z00000014/st206.shtml>

Оптическая схема спектрального прибора

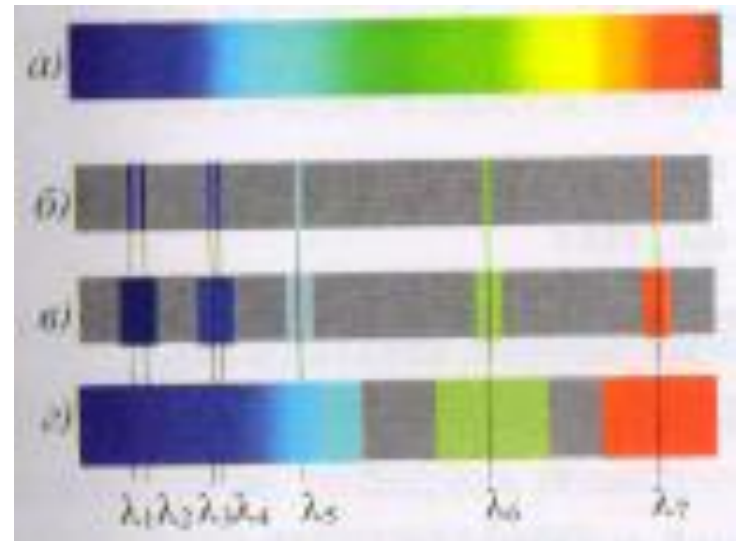


Зависимость вида спектра от ширины входной щели коллиматора

А) при большом числе длин волн монохроматические изображения накладываются друг на друга → сплошной спектр

Б) при малом числе излучаемых частот будет наблюдаться картина линейчатого спектра

В) и Г) линейчатые спектры с увеличенной шириной щели



С увеличением ширины щели увеличивается линейный размер каждого монохроматического изображения так, что изображения, расположенные друг от друга на расстояниях меньших, чем ширина изображения, накладываются и получают участки как бы сплошного спектра.

Этот факт является сильным искажением действительного распределения энергии излучения по длинам волн.

Основные характеристики оптической системы спектрального прибора

- Рабочая область прибора
- Дисперсия
- Предел разрешения
- Разрешающая способность
- Увеличение
- Поле зрения
- Светосила
- Коэффициент пропускания

Диспергирующие элементы

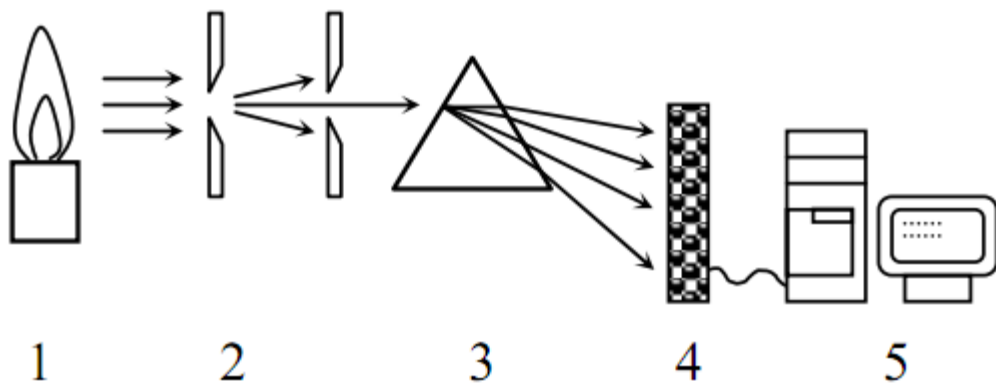
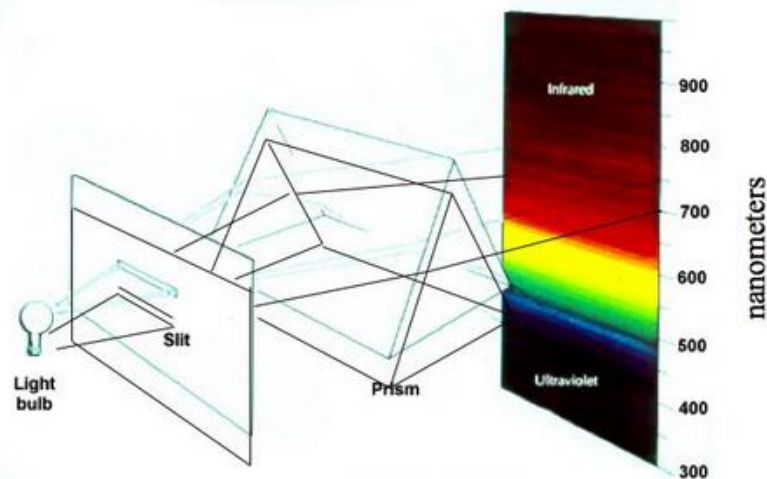
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИЗМЫ

Вид.область — стекло (флинт, тяж.флинт)

УФ — кристаллический кварц, флюорит

ИК — фтористый литий, каменная соль

Electromagnetic spectrum



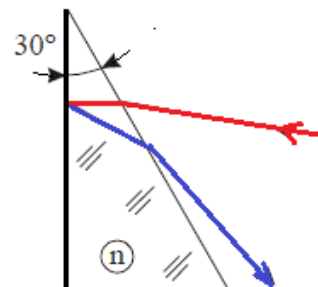
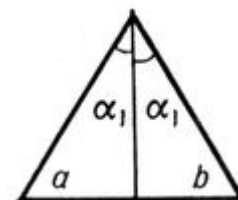
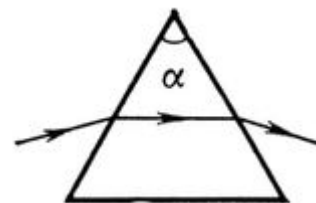
Принципиальная схема многоканального атомно-эмиссионного спектрофотометра:

1 – горелка, 2 – входная щель, 3 – призма, 4 – диодная линейка, 5 – регистратор

Диспергирующие элементы

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИЗМЫ

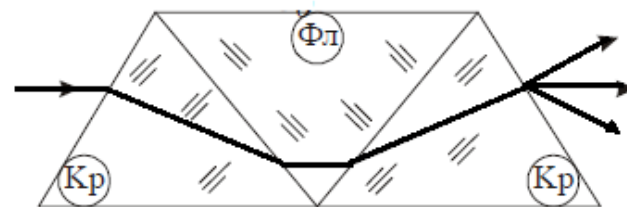
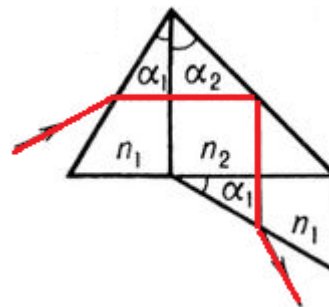
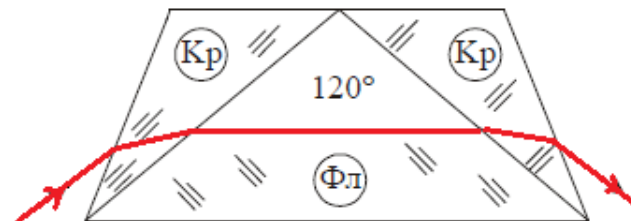
- Простая трехгранная призма с преломляющим углом $\alpha = 60^\circ$
- Призма Корню (кварц)
 $\alpha_1 = \alpha_2 = 30^\circ$
- Призма Литтрова
(для автоколлимационных схем)



Диспергирующие элементы

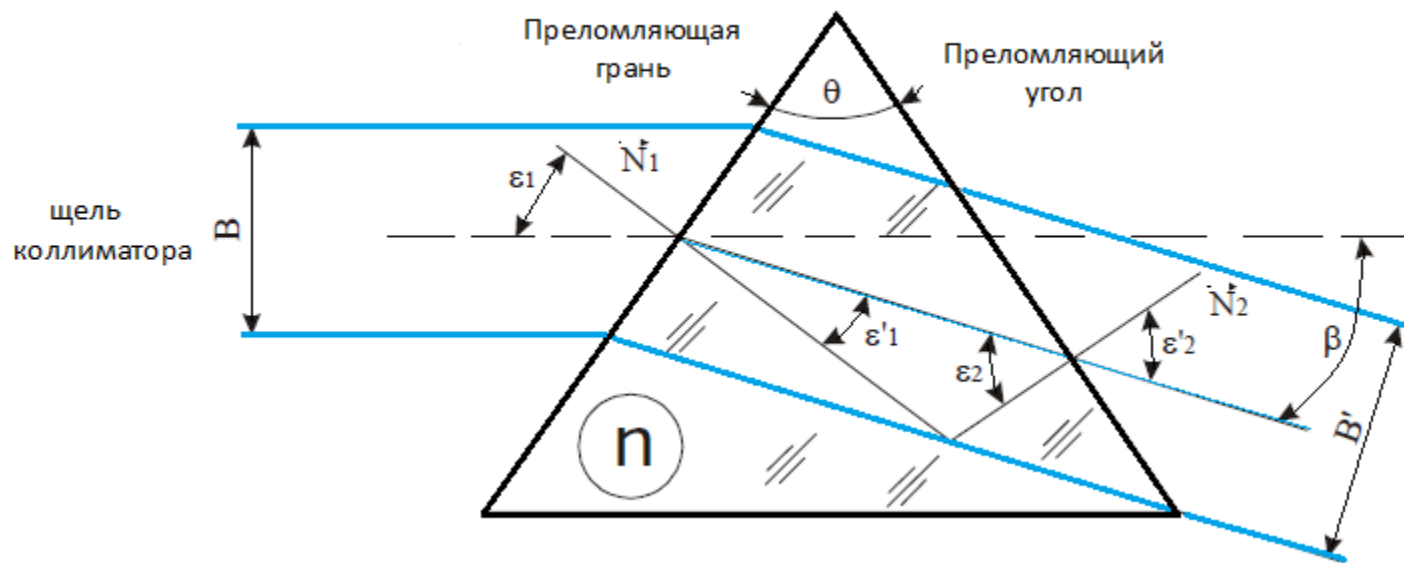
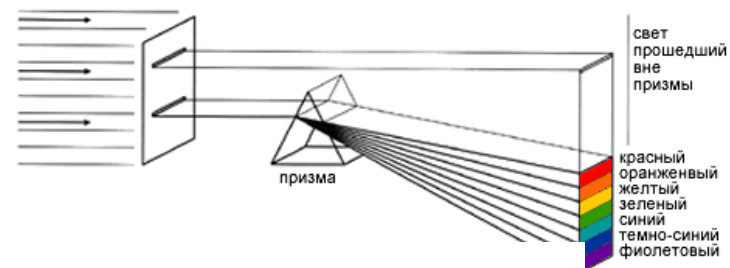
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРИЗМЫ

- Призма Резерфорда-Броунинга
- Призма Аббе
 $\alpha_1 = 30^\circ$, $\alpha_2 = 45^\circ$
- Призма прямого видения (Амичи)
 $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$



Диспергирующие элементы

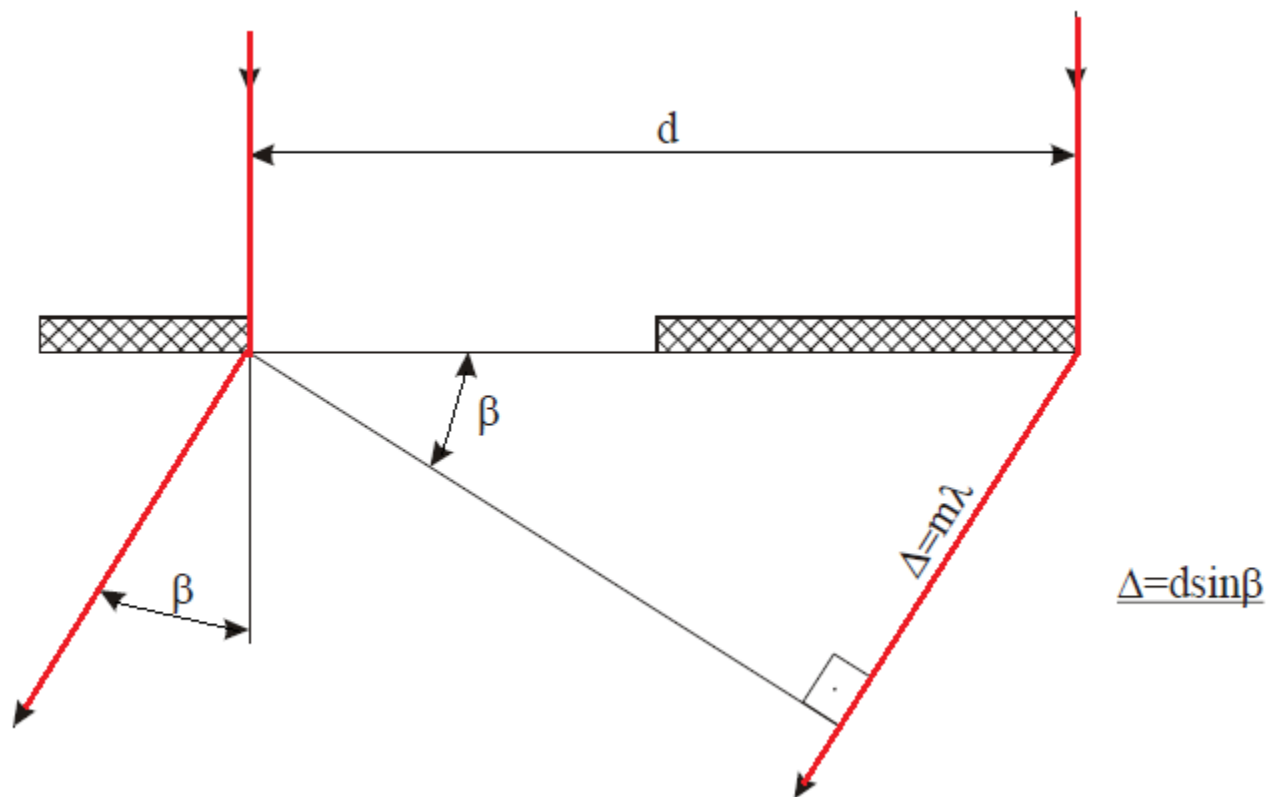
ПРИЗМЫ



$$\beta = \varepsilon_1 + \varepsilon'_2 - \theta$$

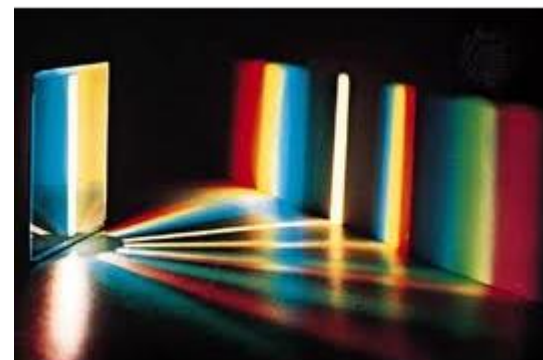
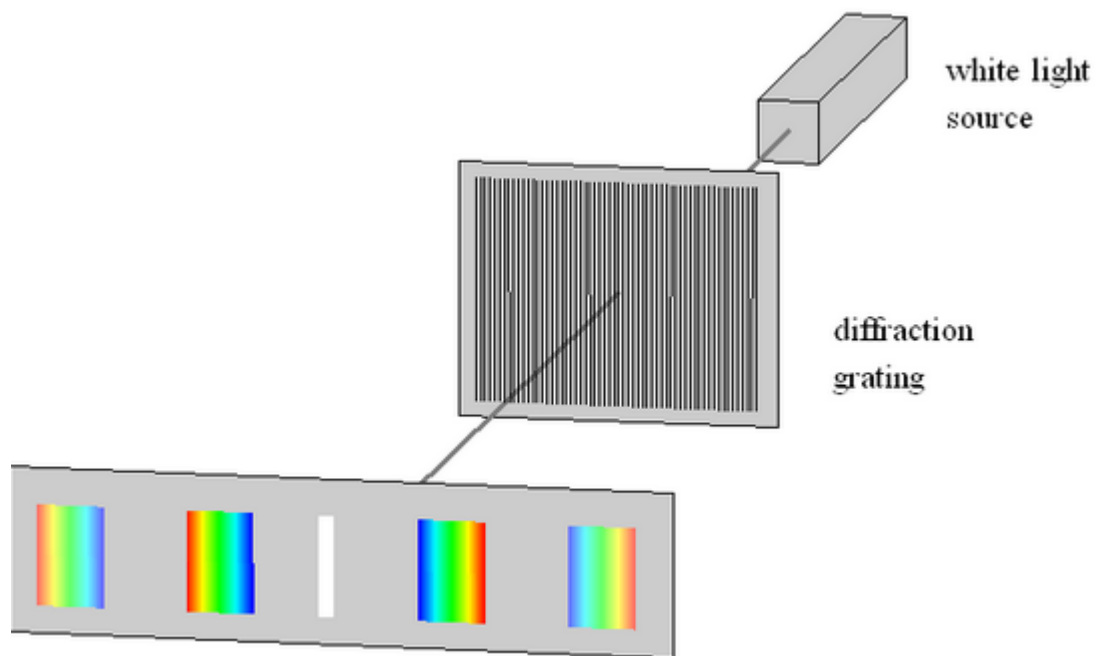
Диспергирующие элементы

ДИФРАКЦИОННЫЕ РЕШЕТКИ



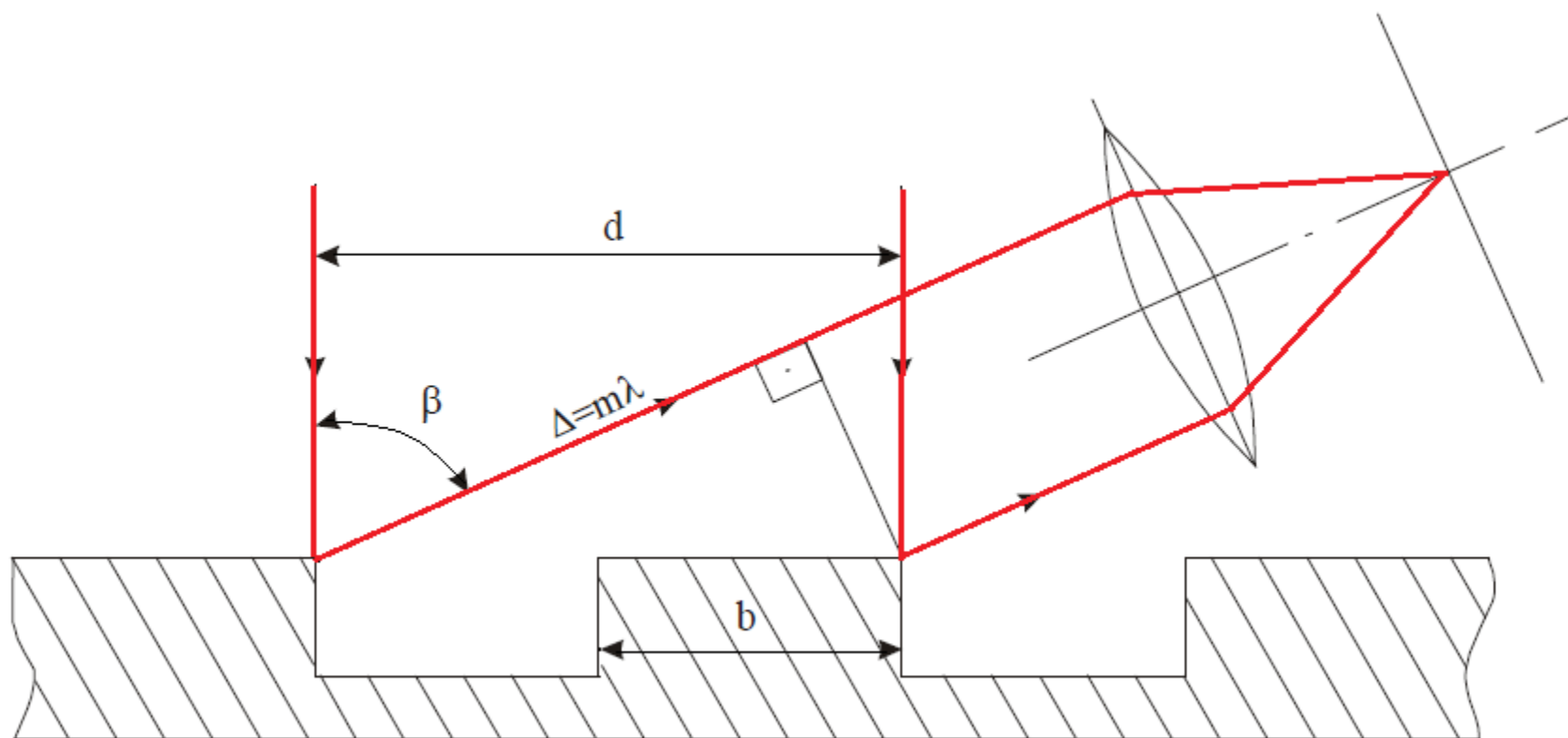
Диспергирующие элементы

ДИФРАКЦИОННЫЕ РЕШЕТКИ



Диспергирующие элементы

ДИФРАКЦИОННЫЕ РЕШЕТКИ



Диспергирующие элементы

ВОГНУТЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ РЕШЕТКИ

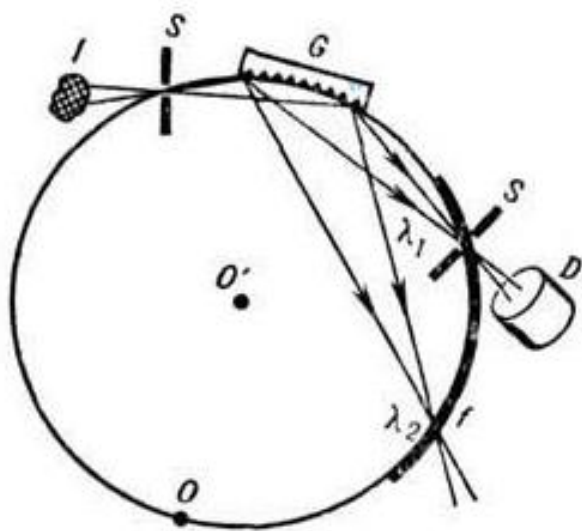
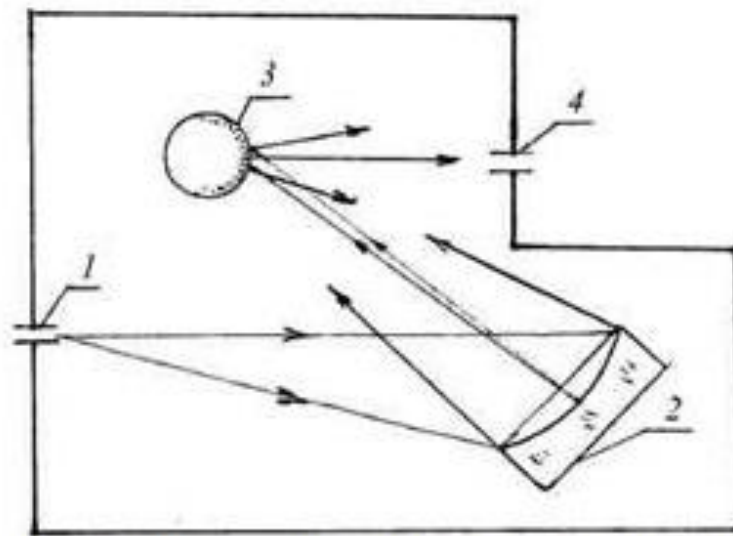


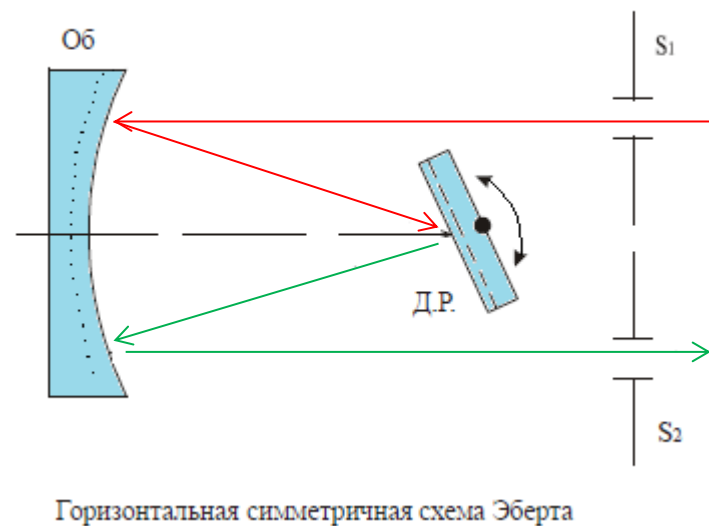
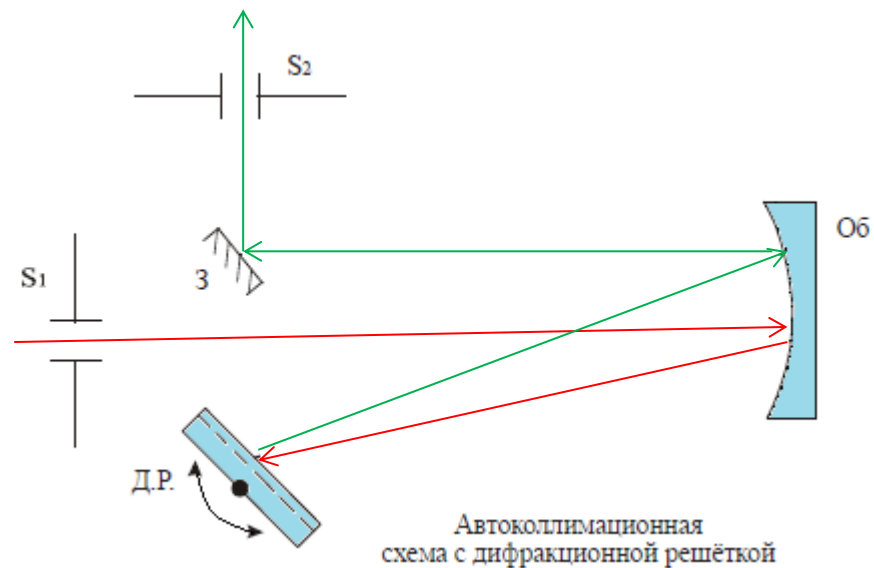
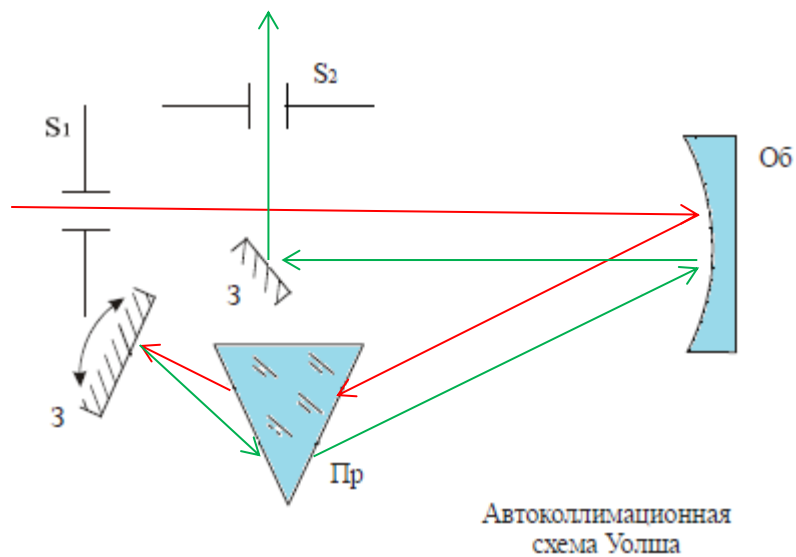
Схема рентгеновского спектрометра с вогнутой дифракционной решёткой G
 S - щель; I - источник излучения;
 f - фокальная окружность; O' - её центр; O - центр вогнутой дифракционной решётки; D - детектор; λ_1, λ_2 - дисперсионные лучи ($\lambda_2 > \lambda_1$).



1 - входная щель; 2 - вогнутая дифракционная решетка;
3 - цилиндрическое зеркало; 4 - выходная щель

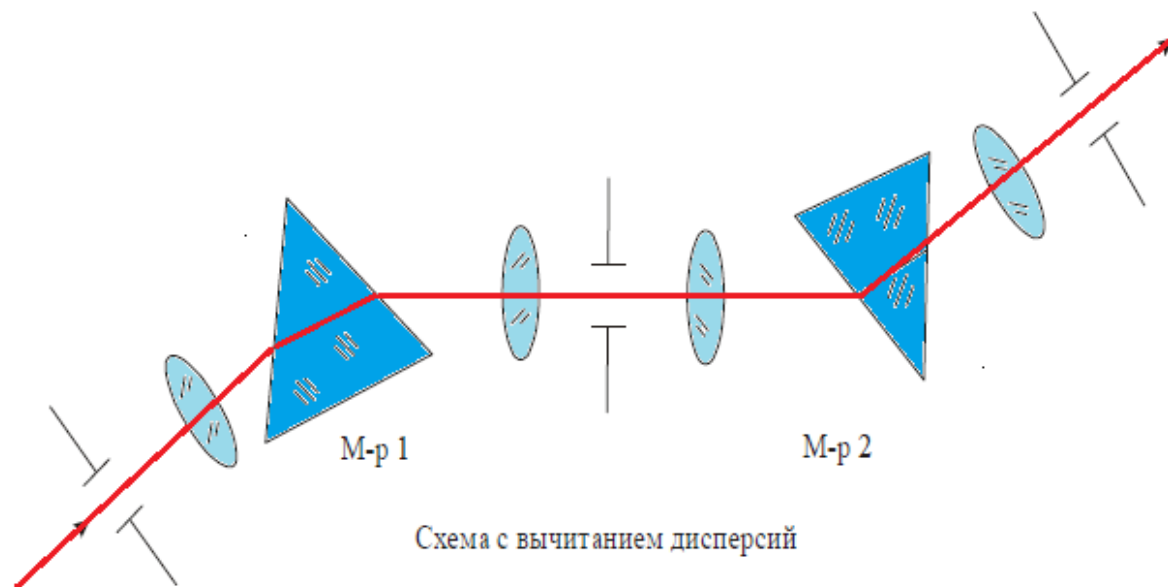
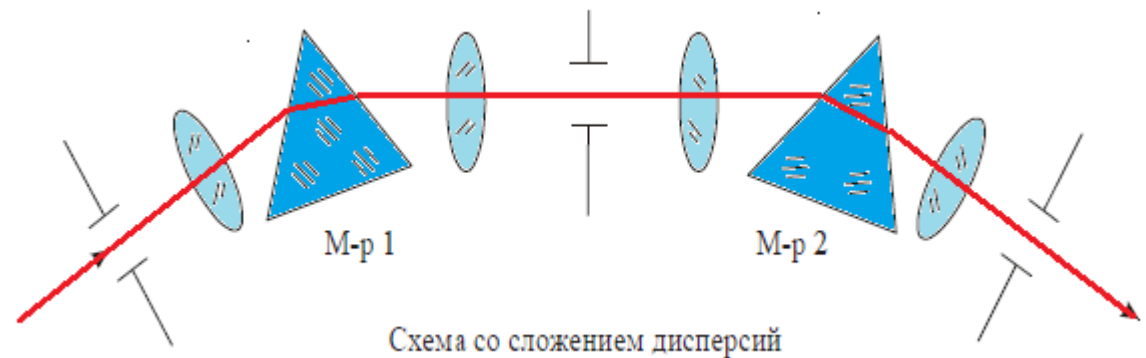
Монохроматоры

- Автоколлимационные схемы

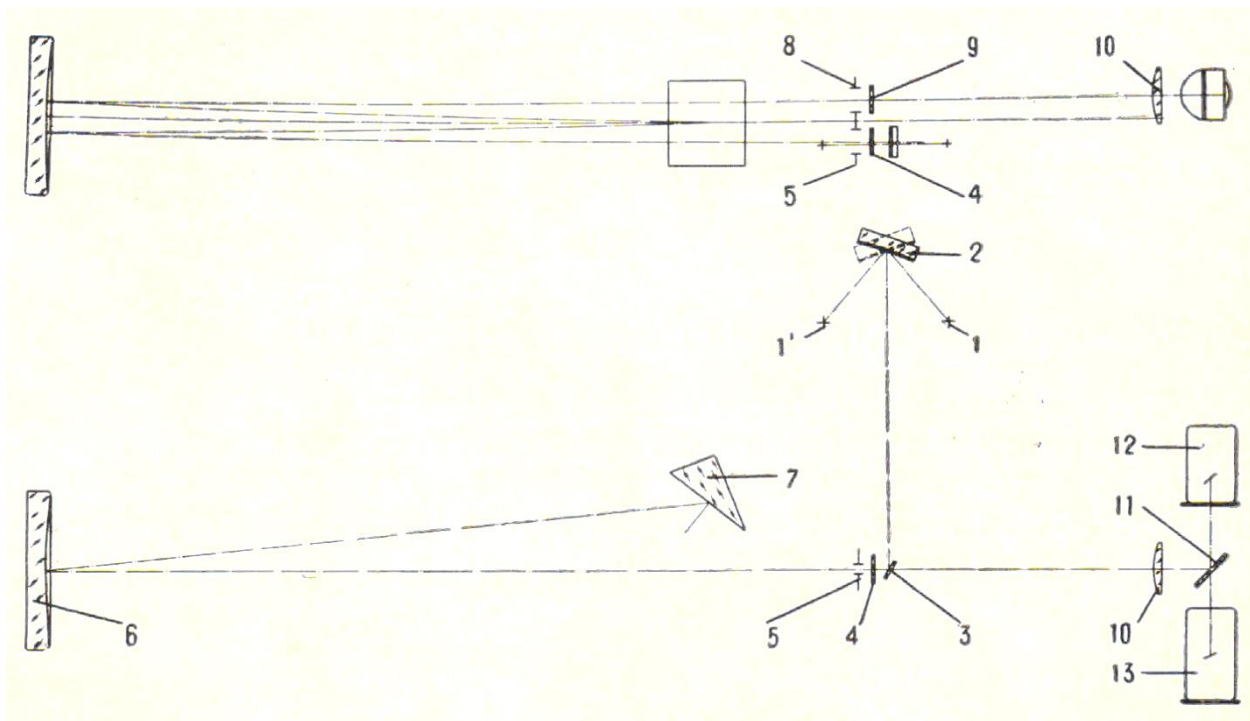


Монохроматоры

- Схемы с двойной монохроматизацией



Монохроматоры

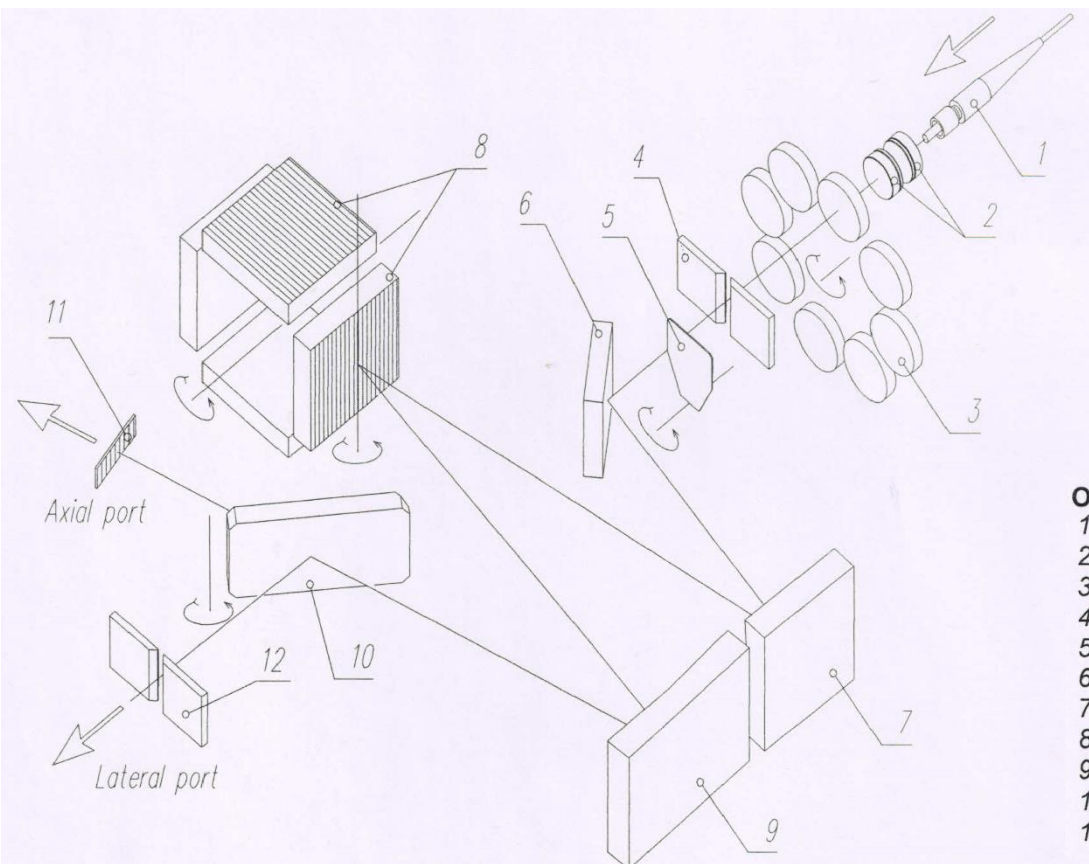


Оптическая схема спектрофотометра СФ-26

1 – источник излучения (дейтериевая и лампа накаливания), 2 – конденсор, 3 – поворотное зеркало, 4 – объектив, 5 – входная щель, 6 – зеркальный объектив, 7 – призма, 8 – выходная щель, 9 и 10 – линзы, исследуемый объект, 11 – поворотное зеркало, 12 и 13 – фотоэлемент



Монохроматоры



Оптическая схема монохроматора/спектрографа M266

- 1 - оптическое волокно,
- 2 - конденсор,
- 3 - турель фильтров,
- 4 - входная щель,
- 5 - затвор,
- 6, 10 - поворотные зеркала,
- 7 - коллиматорное зеркало,
- 8 - дифракционные решетки,
- 9 - камерное зеркало,
- 11 - осевой порт,
- 12 - боковой порт.